

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-249531

(43)Date of publication of application : 06.09.2002

(51)Int.Cl.

C08F291/00  
 C08F 2/40  
 C08F 2/44  
 C08F 4/00  
 C08F 4/32  
 C08F 12/34  
 C08J 5/18  
 H01B 3/44  
 // C08L 51:00

(21)Application number : 2001-052321

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 27.02.2001

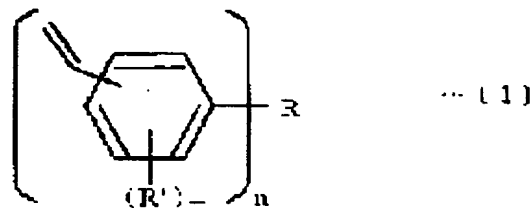
(72)Inventor : AMO SATORU  
 YAMADA SHINJI  
 ISHIKAWA TAKAO  
 MIWA TAKAO

(54) LOW DIELECTRIC LOSS TANGENT RESIN COMPOSITION, CURABLE FILM, CURED PRODUCT, ELECTRICAL PART USING THE SAME, AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low dielectric loss tangent resin composition which is rich in flexibility and high in tensile strength and can obtain a cured product low in dielectric constant and dielectric loss tangent.

SOLUTION: The low dielectric loss tangent resin composition comprises a crosslinking component having a plurality of styrenic groups having a weight average molecular weight of  $\leq 1,000$  to be represented by formula [1], (wherein R is a hydrocarbon skeleton which may have a substituent; R<sub>1</sub> is hydrogen, methyl or ethyl; m is an integer of 1-4; and n is an integer of 2 or more), and further at least one of a high-molecular weight substance having a weight average molecular weight of  $\geq 5,000$  and a filler.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-249531  
(P2002-249531A)

(43) 公開日 平成14年9月6日(2002.9.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマート*(参考)
C 0 8 F 291/00		C 0 8 F 291/00	4 F 0 7 1
2/40		2/40	4 J 0 1 1
2/44		2/44	Z 4 J 0 1 5
4/00		4/00	4 J 0 2 6
4/32		4/32	4 J 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-52321(P2001-52321)

(22) 出願日 平成13年2月27日(2001.2.27)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 天羽 悟

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 山田 真治

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 100068504

弁理士 小川 勝男 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低誘電正接樹脂組成物、硬化性フィルム、硬化物およびそれを用いた電気部品とその製法

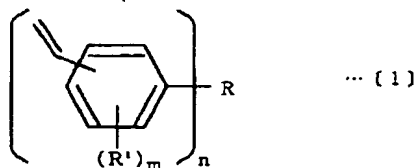
(57) 【要約】

【課題】柔軟性に富み、引張強度が高く、誘電率、誘電正接の低い硬化物が得られる低誘電正接樹脂組成物の提供。

【解決手段】重量平均分子量が1000以下の一般式

〔1〕（但し、Rは置換基を有していてもよい炭化水素骨格、R'は水素、メチル、またはエチルを示し、mは1～4、nは2以上の整数を示す。）で表される複数のスチレン基を有する架橋成分を含み、さらに、重量平均分子量5000以上の高分子量体、充填剤の少なくとも一方を含有する低誘電正接樹脂組成物。

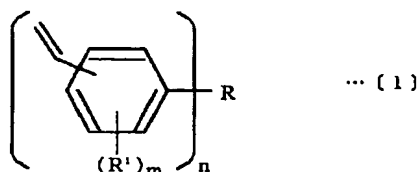
【化6】



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重量平均分子量が 1000 以下の一般式 [1]

【化 1】



(但し、R は置換基を有していてもよい炭化水素骨格、R' は水素、メチル、またはエチルを示し、m は 1 ~ 4、n は 2 以上の整数を示す。) で表される複数のスチレン基を有する架橋成分を含み、さらに、重量平均分子量 5000 以上の高分子量体、充填剤の少なくとも一方を含有することを特徴とする低誘電正接樹脂組成物。

【請求項 2】 前記高分子量体がフィルム形成能を有する高分子量体である請求項 1 に記載の低誘電正接樹脂組成物。

【請求項 3】 スチレン基を重合、架橋し得る硬化触媒、または、スチレン基の重合、架橋を抑制する重合禁止剤を含む請求項 1 または 2 に記載の低誘電正接樹脂組成物。

【請求項 4】 前記高分子量体がブタジエン、イソプレン、スチレン、エチルスチレン、ジビニルベンゼン、N-ビニルフェニルマレイミド、アクリル酸エステル、アクリロニトリルの 1 種以上の単独または共重合体、置換基を有していてもよいポリフェニレンオキサイド、環構造を有するポリオレフィン、ポリシロキサン、ポリエーテルイミドの少なくとも一つを含む樹脂である請求項 1 または 2 に記載の低誘電正接樹脂組成物。

【請求項 5】 前記充填剤が平均粒径 0.1 ~ 100 μm の炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化珪素、珪酸ガラス、珪酸アルミニウム、カーボンの少なくとも 1 種を含む請求項 1 または 2 に記載の低誘電正接樹脂組成物。

【請求項 6】 硬化触媒の添加量が 0.0005 ~ 10 重量部、重合禁止剤の添加量が 0.0005 ~ 5 重量部を含む請求項 5 に記載の低誘電正接樹脂組成物。

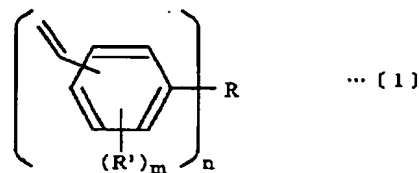
【請求項 7】 前記硬化触媒が有機過酸化物またはビスアジド化合物、前記重合禁止剤がキノン類、芳香族ジオール類である請求項 6 に記載の低誘電正接樹脂組成物。

【請求項 8】 請求項 1 または 2 に記載の低誘電正接樹脂組成物を硬化したことを特徴とする硬化物。

【請求項 9】 硬化後の誘電正接が 0.002 以下である請求項 8 に記載の硬化物。

【請求項 10】 重量平均分子量 1000 以下の一般式 [1]

【化 2】

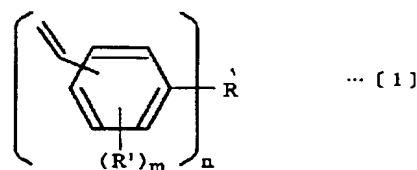


(但し、R は置換基を有していてもよい炭化水素骨格、R' は水素、メチル、エチルを示し、m は 1 ~ 4、n は 2 以上の整数を示す。) で表される複数のスチレン基を有する架橋成分を含み、さらにフィルム形成能を有する高分子量体からなることを特徴とする硬化性フィルム。

【請求項 11】 前記硬化性フィルムの少なくとも一方の面に導体層が形成されている請求項 10 に記載の硬化性フィルム。

【請求項 12】 絶縁層を有する電気部品において、該絶縁層が重量平均分子量 1000 以下の一般式 [1]

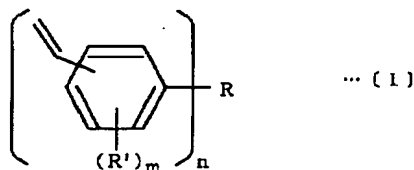
【化 3】



(但し、R は置換基を有していてもよい炭化水素骨格、R' は水素、メチル、またはエチルを示し、m は 1 ~ 4、n は 2 以上の整数を示す。) で表される複数のスチレン基を有する架橋成分を含み、さらに、重量平均分子量 5000 以上の高分子量体、充填剤の少なくとも一方を含有する低誘電正接樹脂組成物の硬化物から成ることを特徴とする電気部品。

【請求項 13】 絶縁層を有する電気部品の製法において、該絶縁層が重量平均分子量 1000 以下の一般式 [1]

【化 4】



(但し、R は置換基を有していてもよい炭化水素骨格、R' は水素、メチル、またはエチルを示し、m は 1 ~ 4、n は 2 以上の整数を示す。) で表される複数のスチレン基を有する架橋成分を含み、さらに、フィルム形成能を有する高分子量体を含有する低誘電正接樹脂組成物から成る硬化性フィルムであって、該硬化性フィルムを導体層上に積層接着することを特徴とする電気部品の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高周波信号に対応するための誘電損失の小さな電気部品の絶縁体に用いられる低誘電正接樹脂組成物とその硬化物、並びに、それを用いた電気部品に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、PHS、携帯電話等の情報通信機器の信号帯域、コンピュータのCPUクロックタイムはGHz帯に達し、高周波化が進行している。

【0003】電気信号の誘電損失は、回路を形成する絶縁体の比誘電率の平方根と、誘電正接、使用される信号の周波数との積に比例する。そのため、高周波信号ほど誘電損失が大きくなる。誘電損失は、電気信号を減衰させて信号の信頼性を損なうので絶縁体には誘電率、誘電正接の小さな材料を選定する必要があった。

【0004】絶縁体の低誘電率、低誘電正接化には構造中の極性基の除去が有効であり、フッ素樹脂、硬化性ポリオレフィン、シアネートエステル系樹脂、硬化性ポリフェニレンオキサイド、アリル変性ポリフェニレンエーテル、ジビニルベンゼンまたはジビニルナフタレンで変性したポリエーテルイミド等が提案されている。

【0005】ポリテトラフロロエチレン（PTFE）に代表されるフッ素樹脂は、誘電率、誘電正接が共に低く、高周波信号を扱う基板材料に使用されている。しかし、PTFEは熱可塑性樹脂であるため、成形加工時の膨張収縮が大きく、扱いにくい材料であった。

【0006】また、フッ素樹脂に架橋性、溶解性を付与する提案も種々あるがそれらの材料は総じて高価で、特性的にはPTFEに及ばないものが多い。

【0007】これに対し、有機溶剤に可溶で取り扱い易い非フッ素系の低誘電率、低誘電正接樹脂が種々検討されてきた。

【0008】例えば、ポリブタジエン等のジエン系ポリマーを、ガラスクロスに含漬して過酸化物で硬化した例（特開平8-208856号公報）、特開平10-158337号記載のように、ノルボルネン系付加型重合体にエポキシ基を導入し、硬化性を付与した環状ポリオレフィンの例（特開平10-158337号公報）、シアネートエステル、ジエン系ポリマー、エポキシ樹脂を加熱してBステージ化した例（特開平11-124491号公報）がある。

【0009】また、ポリフェニレンオキサイド、ジエン系ポリマー、トリアリルイソシアネートからなる変性樹脂の例（特開平9-118759号公報）、アリル化ポリフェニレンエーテル、トリアリルイソシアネート等からなる樹脂組成物の例（特開平9-246429号公報）、ポリエーテルイミドとスチレンおよびジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンとをアロイ化した例（特開平5-156159号公報）、ジヒドロキシ化合物とクロロメチルスチレンからウィリアムソン反応で合成した例えばヒドロキノビス（ビニルベンジル）エーテルと

ノボラックフェノール樹脂からなる樹脂組成物の例（特開平5-78552号公報）など多数が挙げられる。

【0010】上記例の多くは、架橋剤または架橋助剤としてジビニルベンゼンを含んでもよいとの記述があった。これは、ジビニルベンゼンが構造中に極性基を有しておらず、その硬化物が低誘電率、低誘電正接で、熱分解温度が350℃以上と高いことに起因する。

【0011】しかし、ジビニルベンゼン硬化物は非常に脆いため、硬化時に硬化物にひび割れが生じ易い欠点を有していた。そのため、通常ジビニルベンゼンの添加量は、他の樹脂成分に比べて低く設定されていた。

【0012】ジビニルベンゼンを主たる架橋剤に使用している特開平5-156159号公報の例でも、樹脂全体の9wt%程度の添加量である。このジビニルナフタレンも、硬化物の脆さと云う点ではジビニルベンゼンと同様の問題を有している。また、ジビニルベンゼンは揮発性を有しているため、硬化する際に揮発して、硬化物の特性のコントロールが難しいと云う欠点を有していた。

【0013】これに対し、特開平5-78552号公報ではヒドロキノビス（ビニルベンジル）エーテル等のビススチレン化合物が不揮発性であり、柔軟性の高い硬化物を与えることを明らかにしている。

【0014】しかし、一般的にアルキレンエーテル基はアルキレン基、アリレン基に比べて誘電率、誘電正接、耐熱性の点で不利である。

【0015】また、スチレン基間を結合する骨格構造にはアルキレン基、アリレン基等の炭化水素系の骨格が好ましい。スチレン基間をエチレン基で結合した多官能スチレン化合物の例としては、特開平9-208625号公報記載の1,2-ビスビニルフェニルエタン、Polymer Journal Vol.11 pp163 (1979)に記載の側鎖にビニル基を有するジビニルベンゼンオリゴマーがある。しかし、これらの報告では、機械強度、耐熱性、誘電率、誘電正接に関する検討はなされていなかった。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】従来、低誘電率、低誘電正接な架橋剤として使用されていたジビニルベンゼンには揮発性、硬化物が脆いと云う欠点があった。

【0017】本発明の目的は、低誘電率、低誘電正接であり、不揮発性、溶解性、各種樹脂との相溶性に優れ、硬化後の耐熱性、柔軟性が良い架橋剤を含む低誘電正接樹脂組成物、硬化性フィルム、その硬化物およびそれを絶縁体とする電気部品、その電気部品の製法を提供することにある。

【0018】

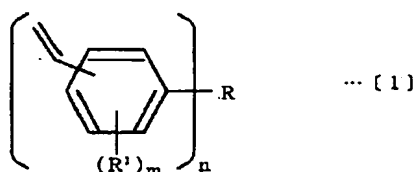
【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明の要旨は次ぎのとおりである。

【0019】（1） 重量平均分子量が1000以下の

一般式〔1〕

〔0020〕

〔化5〕



（但し、Rは置換基を有していてもよい炭化水素骨格、R'は水素、メチル、またはエチルを示し、mは1～4、nは2以上の整数を示す。）で表される複数のスチレン基を有する架橋成分を含み、さらに、重量平均分子量5000以上の高分子量体、充填剤の少なくとも一方を含有する低誘電正接樹脂組成物である。

〔0021〕また、前記高分子量体がフィルム形成能を有する高分子量体である低誘電正接樹脂組成物にある。

〔0022〕また、スチレン基を重合、架橋し得る硬化触媒、または、スチレン基の重合、架橋を抑制する重合禁止剤を含む低誘電正接樹脂組成物にある。

〔0023〕また、前記高分子量体がブタジエン、イソブレン、スチレン、エチルスチレン、ジビニルベンゼン、N-ビニルフェニルマレイミド、アクリル酸エステル、アクリロニトリルの1種以上の単独または共重合体、置換基を有していてもよいポリフェニレンオキサイド、環構造を有するポリオレフィン、ポリシロキサン、ポリエーテルイミドの少なくとも一つを含む低誘電正接樹脂組成物にある。

〔0024〕また、前記充填剤が平均粒径0.1～100μmの炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化珪素、硼珪酸ガラス、硼酸アルミニウム、カーボンの少なくとも1種を含む低誘電正接樹脂組成物にある。

〔0025〕また、硬化触媒の添加量が0.0005～10重量部、重合禁止剤の添加量が0.0005～5重量部を含むものが好ましい。

〔0026〕さらにまた、前記硬化触媒が有機過酸化物またはビスアジド化合物、前記重合禁止剤がキノン類、芳香族ジオール類である低誘電正接樹脂組成物にある。

〔0027〕（2）前記の低誘電正接樹脂組成物を硬化した硬化物である。

〔0028〕前記硬化物は、硬化後の誘電正接が0.002以下であることが好ましい。

〔0029〕（3）重量平均分子量1000以下の前記一般式〔1〕で表される複数のスチレン基を有する架橋成分を含み、さらにフィルム形成能を有する高分子量体からなる硬化性フィルムである。

〔0030〕前記硬化性フィルムの少なくとも一方の面に導体層が形成されている硬化性フィルムにある。

〔0031〕（4）絶縁層を有する電気部品におい

て、該絶縁層が重量平均分子量1000以下の前記一般式〔1〕で表される複数のスチレン基を有する架橋成分を含み、さらに、重量平均分子量5000以上の高分子量体、充填剤の少なくとも一方を含有する低誘電正接樹脂組成物の硬化物から成る電気部品である。

〔0032〕（5）絶縁層を有する電気部品の製法において、該絶縁層が重量平均分子量1000以下の前記一般式〔1〕で表される複数のスチレン基を有する架橋成分を含み、さらに、フィルム形成能を有する高分子量体を含む低誘電正接樹脂組成物から成る硬化性フィルムであって、該硬化性フィルムを導体層上に積層接着する電気部品の製法である。

〔0033〕ジビニルベンゼンの硬化物が高耐熱性、低誘電率、低誘電正接であることは既に述べた。

〔0034〕本発明によれば、炭化水素骨格で結合されたスチレン基を複数有する重量平均分子量1000以下の架橋成分を、重量平均分子量5000以上の高分子量体、あるいは、充填剤と混合することによって、硬化時にひび割れのない低誘電率、低誘電正接の硬化物を安定して得ることができた。

〔0035〕高分子量成分として環状ポリオレフィン、架橋成分として1,2-ビスビニルフェニルエタンを用いた場合、10GHzにおける誘電率は2.19～2.25、誘電正接は0.0011～0.0017であった。極性基を持たない環状ポリオレフィンを同じく極性基を持たない架橋成分で硬化しているため低誘電率、低誘電正接の硬化物が得られたものである。

〔0036〕また、スチレン基間をアルキレン基のような柔軟な骨格で結合しているため、硬化時のひび割れが生じない。

〔0037〕

〔発明の実施の形態〕本発明の低誘電正接樹脂組成物および硬化物は、重量平均分子量1000以下の前記一般式〔1〕で表される複数のスチレン基を有する架橋成分を含み、重量平均分子量5000以上の高分子量体、充填剤の少なくとも一方を含有するものであることは、既述のとおりである。なお、本発明における重量平均分子量は、GPC（Gel Permeation Chromatography）によるスチレン換算重量平均分子量を云う。

〔0038〕高周波信号を取り扱う電気部品の絶縁層は、電気信号の損失を低減する観点から誘電正接が小さいことが望ましい。その値は、用いられる電気信号の周波数帯における誘電正接が0.005以下、好ましくは0.002以下である。本硬化物を絶縁層として用いることによって誘電損失の小さな効率の良い電気回路を形成することができる。

〔0039〕本発明の架橋成分としては、重量平均分子量1000以下の複数のスチレン基を有する多官能モノマーが好ましい。スチレン基は反応性が高く、誘電率、誘電正接が非常に低い硬化物あるいは重合物を与える。

【0040】最も単純な構造を有するポリスチレン（和光純薬工業製）の誘電率、誘電正接はそれぞれ2.36と0.0006である（空洞共振法による10GHzの値）。

【0041】架橋成分のスチレン基間を結合する骨格には誘電率、誘電正接の観点からメチレン、エチレンと云ったアルキレン基を含む炭化水素骨格を採用することが好ましい。これによって、スチレン基の低誘電率、低誘電正接性を損なうことなく、架橋成分に不揮発性、柔軟性を付与することができる。

【0042】また、重量平均分子量1000以下の架橋成分を選択することにより、比較的低い温度で熔融流動性を示し、有機溶媒への溶解性も良くなるため、成形加工やワニス化が容易になる。

【0043】架橋成分の重量平均分子量が大き過ぎると熔融流動性が低くなり、成形加工の際に架橋が生じて成形不良となる場合がある。架橋成分の好ましい例としては、1, 2-ビス（p-ビニルフェニル）エタン、1,

2-ビス（m-ビニルフェニル）エタンおよびその類似体、側鎖にビニル基を有するジビニルベンゼンの単独重合体、スチレン等との共重合体等のオリゴマーが挙げられる。

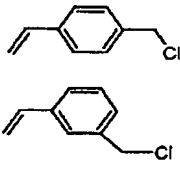
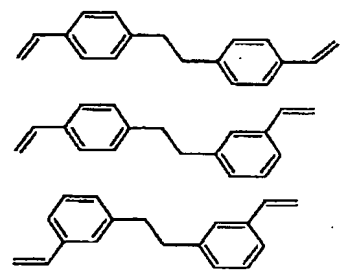
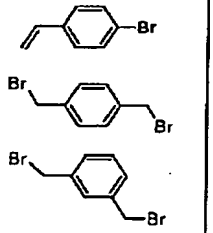
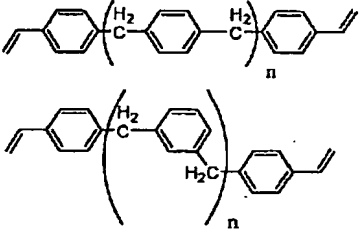
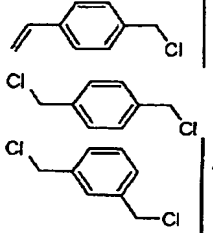
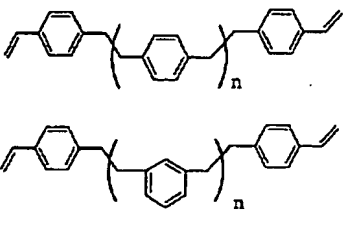
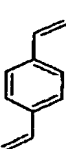
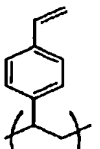
【0044】本発明に好ましい架橋成分の合成方法としては、特開平11-60519号公報に記載の方法で作成されたハロゲンアルキルスチレンをグリニャール反応によって種々のハロゲン化物とカップリングする方法、Polymer Journal Vol.11, pp 163 (1979)記載の、側鎖にビニル基を有するジビニルベンゼンオリゴマーの合成方法が挙げられる。

【0045】このようにして得られた架橋成分および合成原料の例を表1に示した。これら架橋成分は、複合して用いてもよい。また、絶縁層の誘電率、誘電正接、機械強度に著しい特性低下を招かない範囲で未反応成分および副生成物を含有してもよい。

【0046】

【表1】

表 1

架橋成分原料例	架橋成分例
	
	
	
	

本発明の架橋成分は、硬化触媒を添加しなくとも180

℃以下の比較的低温度で架橋して耐熱性が高く、誘電

率、誘電正接の低い硬化物を与える。しかし、架橋成分は、単独で使用する十分な成膜性やフィルム化した際のタックフリー性や、硬化後十分な機械的強度を得られない場合がある。

【0047】本発明では前記の架橋成分に、さらに、重量平均分子量5000以上の高分子量体、充填剤を添加することによって、成膜性、フィルム形成能、機械強度の向上を図ることを特徴としている。

【0048】さらに高分子量体、充填剤の特性によって誘電率のコントロール、軽量化、低熱膨張化等の特性を付与することもできる。

【0049】本発明に使用される高分子量体としては特に制限はないが、重量平均分子量5000以上、より好ましくは10000～100000、さらに好ましくは15000～60000の高分子量体が好ましい。

【0050】分子量が大き過ぎるとワニス粘度が上昇し、低誘電正接樹脂組成物の攪拌混合および塗膜の形成が困難になる。逆に、分子量が小さ過ぎると乾燥後の塗膜のタックフリー性が低下したり、硬化後の機械強度が向上しない場合がある。

【0051】低誘電正接樹脂組成物を硬化性フィルムの形態で用いる場合には、高分子量体はフィルム形成能を有している必要がある。こうした高分子量体の具体的な例としては、ブタジエン、イソプレン、スチレン、エチルスチレン、ジビニルベンゼン、N-ビニルフェニルマレイミド、アクリル酸エステル、アクリロニトリルから選ばれる1種以上の単独または共重合体、置換基を有していてもよいポリフェニレンオキサイド、環構造を有するポリオレフィン、ポリシロキサン、ポリエーテルイミド等が挙げられる。

【0052】ブタジエン、イソプレン、アクリル酸エステル等からなるゴム状ポリマーは、硬化物に柔軟性と接着性、塗膜の平滑性を付与し、スチレン、エチルスチレン、アクリロニトリルは先のゴム状成分と共重合することによって、その耐熱性を向上する働きを有するものである。

【0053】ジビニルベンゼン、N-ビニルフェニルマレイミドは、スチレン、エチルスチレン等の単官能モノマーと公知のイオン重合法によって、側鎖に官能基を有する高分子量体を合成する成分である。側鎖に官能基を有する高分子量体は架橋成分と反応するため、硬化後の相分離が少なく、強固な硬化物を与える。

【0054】ポリフェニレンオキサイド、環構造を有するポリオレフィン、ポリシロキサン、ポリエーテルイミドは熱分解温度が高い耐熱性ポリマーであり、架橋成分とアロイ化することによって、柔軟性、接着性の付与、機械強度の向上等を図ることができる。

【0055】これらの高分子量体は複合して用いてもよい。例えば、極性基を全く含まない環状ポリオレフィンとポリシロキサンまたはポリブタジエンを併用すること

によって、絶縁層と導体層間の接着性を向上することができる。

【0056】本発明で用る充填剤は、強度の向上、熱膨張係数の低減、誘電率の調整、軽量化、めっき配線との接着力を向上する表面粗化を図る等の目的で添加する成分である。

【0057】強度の向上には硼酸アルミニウムウイスカ、カーボン繊維等の繊維状の充填剤を添加することが好ましい。熱膨張係数の低減には、酸化珪素等の粒径の異なる球状充填剤を高充填することが好ましい。誘電率の調整には誘電率の高い酸化チタンの添加、誘電率の低い硼珪酸ガラスパルーンの添加が好ましい。表面粗化には炭酸カルシウム、水酸化マグネシウムのようなアルカリ水溶液に可溶な充填剤を添加することが好ましい。これら充填剤は単独または複合して用いることができる。

【0058】充填剤の粒径は、最終的に形成される絶縁層の厚さによって異なるが、膜厚が数 $\mu\text{m}$ から数百 $\mu\text{m}$ の多層配線板の絶縁層に用いる低誘電正接樹脂組成物では、0.1～100 $\mu\text{m}$ の範囲の粒径が好ましい。0.1 $\mu\text{m}$ 未満では表面粗化、強度の向上が不十分になる場合があり、100 $\mu\text{m}$ を超えると絶縁層の表面粗化が進み過ぎて絶縁信頼性が低下する場合がある。上記から好ましい粒径範囲としては0.1～60 $\mu\text{m}$ である。

【0059】本発明の樹脂組成物の架橋成分、高分子量体、充填剤の添加量に関しては特に制限はないが、架橋成分が5～95重量部、高分子量体が95～5重量部、高分子量成分と架橋成分の合計量を100重量部として充填剤が70～5重量部の範囲が好ましい。

【0060】本組成範囲で成膜性の付与、強度の向上、熱膨張係数の低減、誘電率の調整、軽量化、めっき配線との接着力を向上する表面粗化の目的に応じて、その組成を調整することができる。より好ましい組成範囲としては架橋成分が50～95重量部、高分子量体が50～5重量部、高分子量成分と架橋成分の合計量を100重量部として充填剤が70～5重量部である。これにより架橋性の官能基を持たない高分子量体を用いた際にも、硬化後の低誘電正接樹脂組成物の耐溶剤性が保たれる。

【0061】本発明の樹脂組成物は、硬化触媒を添加しなくとも加熱のみによって硬化することができるが、硬化効率の向上を目的としてスチレン基を重合、架橋し得る硬化触媒を添加することができる。その添加量には特に制限はないが、硬化触媒の残基が誘電特性に悪影響を与える恐れがあるので、全樹脂成分を100重量部として、0.0005～10重量部とすることが望ましい。本範囲においてスチレン基の重合、架橋反応を促進して、低温で強固な硬化物を得ることができる。

【0062】熱や光によってスチレン基を重合、架橋し得るカチオン、ラジカル活性種を生成する硬化触媒の例を以下に示す。

【0063】カチオン系触媒としては、 $\text{BF}_4$ 、 $\text{PF}_6$ 、

AsF<sub>6</sub>、SbF<sub>6</sub>を対アニオンとするジアリルヨードニウム塩、トリアリルスルホニウム塩、脂肪族スルホニウム塩が挙げられ、旭電化工業製SP-70、172、CP-66、日本曹達製CI-2855、2823、三新化学工業製SI-100L、SI-150L等の市販品を使用することができる。

【0064】ラジカル重合触媒としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルのようなベンゾイン系化合物、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンのようなアセトフェノン系化合物、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントンのようなチオキサントン系化合物、4,4-ジアジドカルコン、2,6-ビス(4-アジドベンザル)シクロヘキサノン、4,4-ジアジドベンゾフェノンのようなビスアジド化合物、アゾビスイソブチルニトリル、2,2-アゾビスプロパン、m,m'-アゾキシスチレン、ヒドラゾンのようなアゾ化合物、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジクミルパーオキシドのような有機過酸化化合物等が挙げられる。

【0065】特に、官能基を持たない化合物の水素引き抜きを生じさせ、高分子量体間の架橋をなし得る有機過酸化化合物や、ビスアジド化合物を添加することが望ましい。これにより、硬化後の低誘電正接樹脂組成物の耐溶剤性が向上できる。

【0066】本発明の樹脂組成物には、保存安定性を増すために重合禁止剤を添加することができる。その添加量は誘電特性や、硬化時の反応性を著しく阻害しない範囲が好ましく、全樹脂成分を100重量部に対し0.0005~5重量部とすることが望ましい。本範囲において保存時の不要な架橋反応を抑制することができ、硬化時には著しい硬化障害をもたらすことなく硬化物が得られる。

【0067】重合禁止剤の例としてはハイドロキノン、p-ベンゾキノ、クロラニル、トリメチルキノ、4-t-ブチルピロカテコール等のキノ類、芳香族ジオール類が挙げられる。

【0068】本発明の樹脂組成物、特に高分子量体を含有する系は、離型フィルム、銅箔等の導体箔に塗布するか、ガラスクロス、不織布等に含まし、乾燥した硬化性フィルムとして用いることができる。

【0069】架橋成分とフィルム形成能を有する高分子量体を配合することによってフィルム化することもできる。本硬化性フィルムは、プレス加工することによって簡単に両面銅張フィルムあるいは基板に加工することができる。また、フレキシブルプリント板の基材、多層配線板の層間接着剤としても使用できる。

【0070】また、本発明の樹脂組成物は、成形材料としても使用することができる。特に架橋成分と充填剤とからなる樹脂組成物は熔融温度が低く、粘度が低いので

複雑な形状の型にも比較的低温で容易に注入することができる。

【0071】次に、本発明を実施例並びに比較例に基づき具体的に説明する。なお、以下の説明中に部とあるのは、特に断りのない限り重量部を指す。

【0072】まず、実施例、比較例において使用した試薬の名称、合成方法、ワニスの調製方法、硬化物の評価方法について説明する。

【0073】① 1,2-ビス(ビニルフェニル)エタン(BVPE)の合成

BVPEの合成は公知の方法で行った。500mlの三つ口フラスコにグリニャール反应用粒状マグネシウム(関東化学製)5.36g(220mmol)を採り、滴下ロート、窒素導入管、セプタムキャップを取り付けた。窒素気流下、スターラによってマグネシウム粒を攪拌しながら、系全体をドライヤーで加熱脱水した。

【0074】乾燥テトラヒドロフラン300mlをシリンジに採り、セプタムキャップを通じて注入した。溶液を-5℃に冷却した後、滴下ロートを用いてビニルベンジクロライド(VBC、東京化成製)30.5g(200mmol)を約4時間かけて滴下した。滴下終了後、0℃/20時間、攪拌を続けた。反応終了後、反応溶液をろ過して残存マグネシウムを除き、エバポレータで濃縮した。

【0075】濃縮溶液をヘキサンで希釈し、3.6%塩酸水溶液で1回、純水で3回洗浄し、次いで硫酸マグネシウムで脱水した。

【0076】脱水溶液をシリカゲル(和光純薬製ワコーゲルC300)/ヘキサンのショートカラムに通して精製し、真空乾燥してBVPEを得た。得られたBVPEはm体(液状)、p体(結晶)の混合物であり、収率は90%であった。1H-NMRによって構造を調べたところ、その値は文献値と一致した(6H-ビニル:α-2H, 6.7, β-4H, 5.7, 5.2; 8H-アロマティック:7.1-7.35; 4H-メチレン:2.9)。本BVPEを架橋成分として用いた。

【0077】② その他の試薬の名称

Zeonex: 日本ゼオン製、環状ポリオレフィン(Zeonex480); 高分子量体(重量平均分子量約60000)

DVB: 和光純薬製、ジビニルベンゼン; 比較例3の架橋成分

YS-10: 四国化成製、硼酸アルミニウムウイスカ(繊維径0.5~1μm、繊維長10~30μm); 実施例6の充填剤成分

25B: 日本油脂製2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3(パーヘキシン25B); 硬化触媒

トルエン: 和光純薬製; ワニス化溶媒。

【0078】③ ワニスの調製方法



所定量の高分子量体、架橋成分、硬化触媒、充填剤をトルエンに溶解、分散することによってワニスを調製した。

【0079】充填剤の分散はボールミルによる攪拌で行った。また、プレス加工用の樹脂組成物は、調製したワニスを真空乾燥して作製した。

【0080】④ 評価用樹脂板、フィルムの作製方法  
実施例1～5の樹脂板は、ポリテトラフルオロエチレン製のスペーサ内に所定量の乾燥した樹脂組成物を入れ、ポリイミドフィルムと鏡板を介して真空中、加熱、加圧して作成した。加熱条件は120℃/30分、150℃/30分、180℃/100分、プレス圧力は1.5MPaの多段階加熱とした。なお、樹脂板サイズは70mm×70mm×1mmとした。

【0081】比較例1、並びに、実施例1～5の樹脂フィルムは、濃度30wt%のトルエン樹脂ワニスをPETフィルム上にバーコーターを用いて塗布し、窒素気流下120℃で2時間乾燥して作製した。フィルムの厚みは約50μmとした。

【0082】比較例2、3、および、実施例6の樹脂板は、ポリテトラフルオロエチレン製スペーサを貼り付けた二枚のガラス板の間に、無溶剤の状態樹脂組成物を注入して、密閉し加熱、硬化して作製した。加熱条件は120℃/30分、150℃/30分、180℃/100分の多段階加熱とした。樹脂板サイズは70mm×70mm×1mmとした。但し、DVBのみからなる樹脂板は、ひび割れが生じた。

【0083】⑤ 誘電率、誘電正接の測定

誘電率と誘電正接は、空洞共振法（アジレントテクノロジー製、8722ES型ネットワークアナライザー、関東電子応用開発製空洞共振器）によって、10GHzの値を観測した。

【0084】⑥ 引張強度、伸びの測定

引張強度と伸びは、島津製AGS-100G型引張試験機を用い、比較例1は厚さ50μm×幅4mm×長さ70mmのフィルムサンプルを用い、その他は厚さ1mm×幅1mm×長さ70mmの柱状サンプルを用いて、室温で支点間距離20mm、引張速度10mm/分の条件で測定した。

【0085】⑦ ガラス転移温度(Tg)

Tgは、アイティー計測制御製DVA-200型粘弾性測定装置(DMA)を用いて、tanδのピーク位置から求めた。サンプル形状、支点間距離は引張強度用サンプルと同じであり、昇温速度は5℃/分とした。

【0086】⑧ 熱分解温度

熱分解温度は、DuPont社製2950型熱重量測定装置(TGA)を用いて試料約10mg、窒素気流下(10ml/分)、昇温速度5℃/分の条件で測定し、5wt%重量減少温度を熱分解温度として求めた。

【0087】表2に、本発明の樹脂組成物の実施例1～6と比較例1～3の組成、および、その特性を示す。

【0088】

【表2】

表 2

		比較例			実施例					
		1	2	3	1	2	3	4	5	6
組成比	Zeonex	100	0	0	95	85	70	50	30	0
	BVPA	0	100	0	5	15	30	50	70	100
	DVB	0	0	100	0	0	0	0	0	0
	YS-10	0	0	0	0	0	0	0	0	30
	25B	0	1.00	1.00	0.05	0.15	0.30	0.50	0.70	1.00
ワニス・樹脂板特性	ワニス相溶性	—	—	○	○	○	○	○	○	—
	誘電率	2.18	2.56	—	2.19	2.23	2.24	2.25	2.25	2.65
	誘電正接	0.0004	0.0017	—	0.0011	0.0012	0.0014	0.0016	0.0017	0.0016
	引張強度(MPa)	21.0	31.2	—	37.5	40.7	47.7	64.8	58.6	57.2
	伸び(%)	40.0	2.0	—	96.0	53.6	53.9	73.5	51.4	1.0
	Tg	120	400以上	—	100	128	140	144	150	400以上
	熱分解温度(℃)	410	440	365	410	412	415	420	426	440
フィルム化能		可	不可	不可	可	可	可	可	可	不可

〔比較例 1〕有機溶剤に可溶な環状ポリオレフィン樹脂であるZeonexを30wt%トルエン溶液とし、

PETフィルム上に塗布、窒素気流下120℃/2時間乾燥、PETフィルムを剥離して厚さ約50μmのZe

onexフィルムを得た。本フィルムは、誘電率が2.18、誘電正接が0.004と非常に低いものの、機械強度、伸び、Tgが低いことが分かった。

【0089】〔比較例 2〕架橋成分1, 2-ビスビニルフェニルエタンのみからなる硬化物は、熱分解温度、Tgが高く、誘電率、誘電正接も低いが、機械強度、伸びは小さいことが分かった。

【0090】〔比較例 3〕従来、低誘電正接樹脂材料の架橋成分として使用されてきたジビニルベンゼンは、熱分解温度が高い。しかし、硬化物の誘電率、誘電正接、機械強度を測定することができなかった。これは、硬化時、および、硬化後の冷却時に細かくひび割れてしまうためである。

【0091】〔実施例 1~5〕実施例1~5は、高分子量体であるZeonexと架橋成分であるBVPEの配合比を変えた樹脂組成物である。

【0092】硬化触媒である25Bの添加量はBVPE含有量の1wt%とした。各実施例から明らかなように、本樹脂組成物の誘電率、誘電正接は非常に低く、誘電率は2.19~2.25であり、誘電正接は0.0011~0.0017であった。

【0093】図1に各樹脂組成物の組成比と、引張強度、伸びの関係を示した。高分子量体単独（比較例1）では引張強度が21MPaと低く、また、架橋成分単独（比較例2）では伸びが2%と小さなに対して、実施例1~5では引張強度、伸びが共に改善され、引張強度は37.5~64.8MPa、伸びは51.4~94.0%であった。

【0094】Tgは、架橋成分の増加に伴い向上する傾向にあり、100~150℃であった。熱分解温度は何れも400℃以上であり、耐熱性も優れていた。また、高分子量体と架橋成分をブレンドしたことによって、フィルム化が可能であることが確認された。

【0095】〔実施例 6〕実施例6は架橋成分に充填剤としてYS-10（硼酸アルミニウムウイスカ）を添加した樹脂組成物である。

【0096】充填剤を添加したことによって誘電率は若干増加したものの、誘電正接の値は殆ど変化しなかった。また、引張強度は57.2MPaとなり、充填剤を添加したことにより、充填剤を添加していない比較例2に比べて大きく改善された。なお、Tgは400℃以上である。

【0097】本樹脂組成物は、無溶剤状態で約50℃に加熱すると低粘度の液状となるため、成形加工に適している。

【0098】〔実施例 7〕実施例1~5に記載された樹脂組成物を濃度30wt%のトルエン樹脂ワニスとし、厚さ50μmのPETフィルム上にバーコーターを用いて塗布し、窒素気流下で、120℃、2時間乾燥してフィルムを作製した。樹脂層の厚さは約50μmであ

った。

【0099】重量平均分子量5000以上の高分子量体を添加した効果により、乾燥後のフィルムは室温で積層保管しても、互いに粘着せず、また、PETフィルムからの剥離も容易であった。

【0100】〔実施例 8〕実施例4の樹脂組成物を厚さ18μmの電解銅箔の粗面にバーコーターを用いて塗布し、窒素気流下90℃で1時間乾燥して銅張りフィルムを得た。樹脂層の厚みは約50μmであった。

【0101】本銅張りフィルム2枚を用意し、図2に示すように、実施例4の樹脂組成物を実施例7で作製した樹脂フィルムを入れた厚さ100μmのアルミニウムスペーサ1を挟んで、真空プレスを用いて加圧、加熱して接着した。加熱条件は120℃/30分、150℃/30分、180℃/100分、プレス圧力1.5MPaであった。

【0102】アルミニウムスペーサ部分を切断除去して、両面銅張りフィルムを得た。本両面銅張りフィルムは低誘電率、低誘電正接性と共に、柔軟性を有するフレキシブルフィルムであった。

【0103】〔実施例 9〕実施例8で得た両面銅張りフィルムに、フォトレジスト（日立化成製HS425）をラミネートしてテストパターンを露光し、1%炭酸ナトリウム液で現像した。その後、硫酸5%、過酸化水素5%のエッチング液で、未露光部分の銅箔をエッチング除去して、両面に導体配線を形成した。

【0104】3%水酸化ナトリウム溶液で導体配線上のフォトレジストを除去し、フィルム状の配線基板を得た。低誘電率、低誘電正接性と共に、柔軟性を有するフレキシブル配線基板であった。

【0105】〔実施例 10〕アジレントテクノロジー製、中空同軸コネクタSN65264（金属筒の中央に配線が入っているもの）の一端に、ポリテトラフルオロエチレン製キャブを施して密栓した後、実施例6に記載の樹脂組成物を50℃に加熱溶解して注入した。

【0106】その後、120℃/30分、150℃/30分、180℃/100分の多段階加熱を施し、耐熱性の同軸コネクタを作製した。得られたコネクタの樹脂部分には、硬化収縮による引き、ひび割れ等は観察されなかった。

【0107】

【発明の効果】本発明によれば、スチレン基を複数有する特定の架橋成分と種々の高分子量体、充填剤を組み合わせることによって、柔軟性に富み、引張強度が高く、誘電率、誘電正接の低い硬化物が得られる。

【0108】本樹脂組成物は、高周波用電気部品の絶縁材料に好適であり、接着フィルム、配線基板材料、コネクタ等の高周波信号用電気部品への応用が可能である。

【図面の簡単な説明】

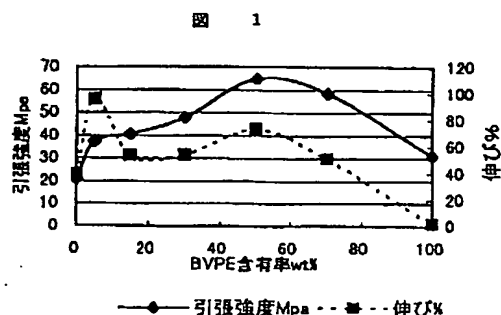
【図1】架橋成分添加量と引張強度、伸びの関係を示すグラフである。

【図2】両面銅張りフィルム作成時のスペーサと樹脂組成物の位置関係を表す模式断面図である。

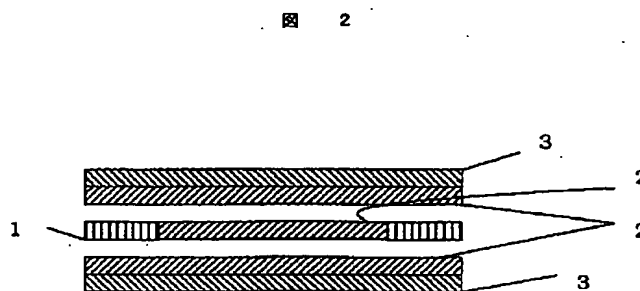
【符号の説明】

1…スペーサ、2…樹脂組成物、3…銅箔。

【図1】



【図2】



1…スペーサ 2…樹脂組成物 3…銅箔

#### 【手続補正書】

【提出日】平成13年12月5日（2001.12.5）

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項6

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項6】 硬化触媒の添加量が0.0005～10重量部、重合禁止剤の添加量が0.0005～5重量部を含む請求項3に記載の低誘電正接樹脂組成物。

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項7

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項7】 前記硬化触媒が有機過酸化剤またはビスアジド化合物、前記重合禁止剤がキノン類、芳香族ジオール類である請求項3に記載の低誘電正接樹脂組成物。

#### 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】例えば、ポリブタジエン等のジエン系ポリマーを、ガラスクロスに含漬して過酸化剤で硬化した例（特開平8-208856号公報）、ノルボルネン系付加型重合体にエポキシ基を導入し、硬化性を付与した環状ポリオレフィンの例（特開平10-158337号公

報）、シアネートエステル、ジエン系ポリマー、エポキシ樹脂を加熱してBステージ化した例（特開平11-124491号公報）がある。

#### 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】ジビニルベンゼンを主たる架橋剤に使用している特開平5-156159号公報の例でも、樹脂全体の9wt%程度の添加量である。同公報記載のジビニルナフタレンも、硬化物の脆さと言う点ではジビニルベンゼンと同様の問題を有している。また、ジビニルベンゼンは揮発性を有しているため、硬化する際に揮発して、硬化物の特性のコントロールが難しいと言う欠点を有していた。

#### 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】スチレン基間を結合する骨格構造にはアルキレン基、アリレン基等の炭化水素系の骨格が好ましい。スチレン基間をエチレン基で結合した多官能スチレン化合物の例としては、特開平9-208625号公報記載の1,2-ビスビニルフェニルエタン、Makromol. Chem. Vol. 187 pp 23 (1986)に記載の側鎖にビニル基を有するジビニルベンゼン

オリゴマーがある。しかし、これらの報告では、機械強度、耐熱性、誘電率、誘電正接に関する検討はなされていなかった。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】本発明に好ましい架橋成分の合成方法としては、特開平11-60519号公報に記載の方法で作成されたハロゲノアルキルスチレンをグリニャール反応によって種々のハロゲン化物とカップリングする方法、Makromol. Chem. Vol. 187 pp 23 (1986)記載の、側鎖にビニル基を有するジビニルベンゼンオリゴマーの合成方法が挙げられる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正内容】

【0074】乾燥テトラヒドロフラン300mlをシリンジに採り、セプタムキャップを通じて注入した。溶液を-5℃に冷却した後、滴下ロートを用いてビニルベンジクロライド(VBC、東京化成製)30.5g(200mmol)を約4時間かけて滴下した。滴下終了後、0℃/20時間、攪拌を続けた。反応終了後、反応溶液をろ過して残存マグネシウムを除き、エバポレータで濃縮した。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0088

【補正方法】変更

【補正内容】

【0088】

【表2】

表 2

		比較例			実施例					
		1	2	3	1	2	3	4	5	6
組成比	Zeonex	100	0	0	95	85	70	50	30	0
	BVPA	0	100	0	5	15	30	50	70	100
	DVB	0	0	100	0	0	0	0	0	0
	YS-1.0	0	0	0	0	0	0	0	0	30
	25B	0	1.00	1.00	0.05	0.15	0.30	0.50	0.70	1.00
ワニス・樹脂板特性	ワニス相溶性	—	—	○	○	○	○	○	○	—
	誘電率	2.18	2.56	—	2.19	2.23	2.24	2.25	2.25	2.65
	誘電正接	0.0004	0.0017	—	0.0011	0.0012	0.0014	0.0016	0.0017	0.0016
	引張強度(MPa)	21.0	31.2	—	37.5	40.7	47.7	64.8	58.6	57.2
	伸び(%)	40.0	2.0	—	96.0	53.6	53.9	73.5	51.4	1.0
	Tg	120	400以上	—	100	128	140	144	150	400以上
	熱分解温度(℃)	410	440	365	410	412	415	420	426	440
フィルム化能		可	不可	不可	可	可	可	可	可	不可

〔比較例 1〕有機溶剤に可溶な環状ポリオレフィン樹脂であるZeonexを30wt%トルエン溶液とし、PETフィルム上に塗布、窒素気流下120℃/2時間乾燥、PETフィルムを剥離して厚さ約50μmのZe

onexフィルムを得た。本フィルムは、誘電率が2.18、誘電正接が0.0004と非常に低いものの、機械強度、伸び、Tgが低いことが分かった。

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 0 8 F 12/34		C 0 8 F 12/34	5 G 3 0 5
C 0 8 J 5/18	C E R	C 0 8 J 5/18	C E R
H 0 1 B 3/44		H 0 1 B 3/44	K
// C 0 8 L 51:00		C 0 8 L 51:00	

(72) 発明者 石川 敬郎  
 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
 式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 三輪 崇夫  
 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
 式会社日立製作所日立研究所内

F ターム (参考) 4F071 AA12 AA21 AA22 AA22X  
 AA33 AA34 AA35 AA51 AA60  
 AA67 AB03 AB18 AB26 AB27  
 AD02 AD06 AE05 AE06 AE17  
 AF39 AG05 AH12 BA09 BB02  
 BC01  
 4J011 AA05 BA04 CA05 CB03 CC07  
 DA02 FA07 FB19 NA19 NA23  
 NB01 PA07 PA13 PA14 PA15  
 PB22  
 4J015 AA04 BA05 EA04  
 4J026 AA11 AA17 AA18 AA45 AA49  
 AA57 AA68 AA69 AB22 AB34  
 AB44 BA07 BB01 BB08 DB05  
 DB12 DB13 FA05 FA09 GA07  
 4J100 AB15P BC43P CA01 DA57  
 FA02 FA03 FA06 JA44  
 5G305 AA07 AB10 AB17 AB24 BA05  
 CA02 CA08 CA11 CA23 CA25  
 CA51 CC02 CC03 CC14 CC20  
 CD01 CD05 CD07